

## [12] 发明专利申请公开说明书

[21] 申请号 00803745.0

[43] 公开日 2002 年 3 月 13 日

[11] 公开号 CN 1340085A

[22] 申请日 2000.12.15 [21] 申请号 00803745.0

[30] 优先权

[32] 1999.12.16 [33] JP [31] 357190/99

[86] 国际申请 PCT/JP00/08929 2000.12.15

[87] 国际公布 WO01/44371 日 2001.6.21

[85] 进入国家阶段日期 2001.8.13

[71] 申请人 旭硝子株式会社

地址 日本东京

[72] 发明人 橋口俊彦 近藤聰 涩谷崇 下田博司  
山本博嗣

[74] 专利代理机构 上海专利商标事务所

代理人 徐 迅

权利要求书 1 页 说明书 15 页 附图页数 0 页

[54] 发明名称 聚硅氮烷组合物以及具有该固化材料的  
涂覆成形制品

[57] 摘要

本发明提供了紫外线吸收性好、固化时不产生颜色的聚硅氮烷组合物,以及基材表面具有该固化物的涂覆成形制品。聚硅氮烷组合物含有聚硅氮烷和分子内有三嗪骨架的紫外线吸收剂。涂覆成形制品在至少一部分基材表面上有聚硅氮烷组合物的固化物层。

I S S N 1 0 0 8 - 4 2 7 4

上述光聚合引发剂例如有芳基酮型光聚合引发剂(如苯乙酮类、二苯甲酮类、烷基氨基二苯甲酮类、苯偶酰类、苯偶姻类、苯偶姻醚类、苯偶酰二甲基酮缩醇类、苯甲酰苯甲酸酯类、 $\alpha$ -酰氧基酯类等)、含硫型光聚合引发剂(例如硫醚类、噻吨酮类等)、酰氨基化膦型光聚合引发剂、二酰基氧化膦型光聚合引发剂以及其它光聚合物引发剂。光聚合引发剂可以和诸如胺的光增感剂组合使用。具体例如在日本专利公开公报平 11-240103 第 0081-0085 段中记载的那些化合物。

特别佳的光聚合引发剂包括 2-甲基-1-[4-(甲硫基)苯基]-2-吗啉代丙-1-酮, 2,4,6-三甲基苯甲酰基二苯基氧化膦, 苯甲酰基二苯基氧化膦, 2,6-二甲基苯甲酰基二苯基氧化膦, 二(2,6-二甲氧基苯甲酰基)-2,4,4-三甲基戊基氧化膦, 二(2,4,6-三甲基苯甲酰基)苯基氧化膦、2,4,6-三甲基苯甲酰基苯基次膦酸乙酯、2,4,6-三甲基苯甲酰基苯基次膦酸甲酯、2,4,6-三甲基苯甲酰基苯基膦酸异丙酯、2,4,6-三甲基苯甲酰基膦酸二甲酯、2,4,6-三甲基苯甲酰基膦酸二乙酯等。

本发明聚硅氮烷组合物中的光聚合引发剂的量, 相对于 100 质量份可聚合化合物而言, 是 0.01-20 质量份, 更好的为 0.1-10 质量份。

另外, 本发明的聚硅氮烷组合物如果需要可添加功能性添加剂。功能性添加剂例如包括选自无机紫外线吸收剂、光稳定剂、抗氧化剂、热聚合防止剂、均化剂、消泡剂、增粘剂、防沉降剂、颜料、着色染料、红外线吸收剂、荧光增白剂、分散剂、防污剂、防锈剂、导电性微粒、抗静电剂、如防雾剂等表面活性剂、固化催化剂的一种以上的功能性添加剂。

较佳的光稳定剂是通常用作合成树脂光稳定剂的受阻胺型光稳定剂。受阻胺型光稳定剂具体例子是日本专利公开公报平 11-240103 第 0094 段中记载的化合物和下列化合物。

N-(2,2,6,6-四甲基-4-哌啶基)十二烷基琥珀酰亚胺、1-[(3,5-二-叔丁基-4-羟基苯基)丙酰氧乙基]-2,2,6,6-四甲基-4-哌啶基(3,5-二-叔丁基-4-羟基苯基)丙酸盐、N,N'-二(2,2,6,6-四甲基-4-哌啶基)六亚甲基二胺、四(1,2,2,6,6-五甲基-4-哌啶基)丁烷四羧酸盐、二(2,2,6,6-四甲基-4-哌啶基)二(三癸基)丁烷四羧酸盐、二(1,2,2,6,6-五甲基-4-哌啶基)二(三癸基)丁烷四羧酸盐、3,9-二[1,1-二甲基-2-{三(2,2,6,6-四甲基-4-哌啶基氧羰基)丁基羰基氧}乙基]-2,4,8,10-四氧杂螺[5.5]十一烷、3,9-二[1,1-二甲基-2-{三(1,2,2,6,6-五甲基-4-哌啶基氧羰基)丁基羰基氧}乙基]-2,4,8,10-四氧杂螺[5.5]十一烷、1,5,8,12-四[4,6-二{N-(2,2,6,6-四甲基-4-哌啶基)丁基氨基}-1,3,5-三嗪-2-基]-1,5,8,12-四氮杂十二烷、1-(2-羟乙基)-2,2,6,6-四甲基-4-哌啶醇/琥珀酸二甲酯缩合物、2-叔辛基氨基-4,6-二氯-s-三嗪/N,N'-二(2,2,6,6-四甲基-4-哌啶基)六亚甲基二胺缩合物、N,N'-二(2,2,6,6-四甲基-

4-哌啶基)六亚甲基二胺/二溴乙烷缩合物等。

抗氧化剂例如包括受阻酚型抗氧化剂如 2,6-二-叔丁基-对-甲酚、磷型抗氧化剂如亚磷酸三苯酯等。均化剂例如包括硅氧烷树脂型均化剂、丙烯酸树脂型均化剂等。

5 消泡剂例如包括硅氧烷树脂型消泡剂如聚二甲基硅氧烷等。增粘剂例如包括聚甲基丙烯酸甲酯型聚合物、氢化蓖麻油型化合物、脂族酸酰胺型化合物等。

颜料例如包括诸如缩合多环有机颜料、酞菁型有机颜料等有机着色颜料，诸如二氧化钛、氧化钴、钼铬红、钛黑等无机颜料。着色染料的例子包括有机溶剂可溶性偶氮型金属络合物染料、有机溶剂可溶性酞菁型染料等。

10 红外线吸收剂例如包括聚甲炔型、酞菁型、金属络合物型、铵(aminium)型、二铵型(diimonium)、蒽醌型、二硫醇金属络合物型、萘醌型、吲哚酚型、偶氮型或三芳基甲烷型化合物。荧光增白剂例如包括香豆素型荧光增白剂、噁唑型荧光增白剂如 2,5-二(5'-叔丁基苯并噁唑基-(2'))苯硫酚等。

15 防污剂例如包括硅氧烷树脂型防污剂、氟树脂型防污剂等。防锈剂例如包括二氧化硅、多磷酸盐、磷酸盐、钼酸盐、磷钼酸盐、肌醇六磷酸、肌醇六磷酸盐、磷酸、磷酸盐等。导电细颗粒例如包括诸如锌、铝、镍等的金属粉末、磷酸铁、掺锑氧化锡等。

防静电剂例如包括非离子型防静电剂、阳离子型防静电剂、阴离子型防静电剂等。防雾剂例如包括非离子型表面活性剂等。

20 本发明的聚硅氮烷可通过使组合物单独固化来制成成形制品，但是通常是将该组合物涂在至少一部分基材表面上固化形成涂覆的成形制品。

在本发明中，聚硅氮烷组合物的固化物层厚度因可聚合化合物的加入量而异，较佳的为 0.1-100 微米，更佳的为 1-50 微米。另外，在基材表面上涂布聚硅氮烷组合物来获得涂覆的成形制品的场合下也一样。另一方面，当不含可聚合化合物时，聚硅氮烷组合物的固化物厚度宜为 0.1-10 微米，更佳的为 0.1-3 微米。如果固化物层厚度小于上述范围，不能获得满意的紫外线吸收性。而如果固化物层厚度超过上述范围，则固化物层产生裂纹的可能性会不利地提高。

本发明中所用基材没有特别限制，可使用玻璃、合成树脂、陶瓷、金属等。至于合成树脂，例如可以使用芳香族聚碳酸酯型树脂、聚甲基丙烯酸甲酯型树脂(丙烯酸树脂)、聚苯乙烯型树脂、聚酯型树脂等。

30 本发明的涂覆成形制品可根据其用途制成经弯曲加工的成形制品。在制成弯曲加工的成形制品时，宜在基材表面形成一层聚硅氮烷组合物的未固化物或部分固化物，然后对所得产品进行弯曲加工。另外，可以采用预先成形的基材，例如可以使用诸如